

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-178949  
(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.CI. A63B 37/12  
A63B 37/00  
A63B 37/04  
A63B 45/00  
C08L 75/04  
C08L101/00

(21)Application number : 09-364154 (71)Applicant : BRIDGESTONE SPORTS CO LTD  
DAINIPPON INK & CHEM INC  
(22)Date of filing : 17.12.1997 (72)Inventor : ICHIKAWA YASUSHI  
KASHIWAGI SHUNICHI  
TAKESUE MICHIA  
MATSUMURA NOBUHIKO  
ISHIHARA KUNITOSHI

## (54) SOLID GOLF BALL AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a golf ball in molding performance, controllability, initial speed, and abrasion resistance in an iron shot, by forming a resin composition to form a cover by a composition with the main component of reaction product between a thermoplastic polyurethane elastomer and an isocyanate compound.

SOLUTION: In a golf ball formed by a solid core and a cover covering the solid core, the resin component to form the cover is formed by a composition with the main component of a reaction product between a thermoplastic polyurethane elastomer and an isocyanate compound. The structure of the thermoplastic polyurethane elastomer is formed by a soft segment formed of a high molecular polyol (polymeric glycol) and an extending agent and isocyanate to constitute a hard segment. All diisocyanates used in the technique relating to polyurethane elastomers can be used as the diisocyanate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-178949

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
A 63 B 37/12  
37/00  
37/04  
45/00  
C 08 L 75/04

識別記号

F I  
A 63 B 37/12  
37/00  
37/04  
45/00  
C 08 L 75/04

L

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 9 頁) 最終頁に続ぐ

(21)出願番号 特願平9-364154

(22)出願日 平成9年(1997)12月17日

(71)出願人 592014104

ブリヂストンスポーツ株式会社  
東京都品川区南大井6丁目22番7号

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 市川 八州史

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン  
スポーツ株式会社内

(72)発明者 柏木 俊一

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン  
スポーツ株式会社内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続ぐ

(54)【発明の名称】 ソリッドゴルフボール及びソリッドゴルフボールの製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 ソリッドコアと、該ソリッドコアにカバーを被覆してなるソリッドゴルフボールにおいて、上記カバーを形成する樹脂成分が、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物との反応生成物を主成分としてなることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【効果】 本発明のソリッドゴルフボールは、製造時の成形性がよく、かつ優れた打感とコントロール性、高反発性を有し、アイアンクラブ打撃による擦過傷が少ないものであり、また本発明の製造方法によれば、かかるゴルフボールの量産化を可能ならしめるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソリッドコアと、該ソリッドコアにカバーを被覆してなるソリッドゴルフボールにおいて、上記カバーを形成する樹脂成分が、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物との反応生成物を主成分としてなることを特徴とするソリッドゴルフボール。

【請求項2】 イソシアネート化合物が、芳香族イソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

【請求項3】 イソシアネート化合物が、ブロックイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

【請求項4】 ブロックイソシアネート化合物が、トルエンジイソシアネートのイソシアネート基をブロックした化合物である請求項3記載のソリッドゴルフボール。

【請求項5】 イソシアネート化合物が、ウレチオン体であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

【請求項6】 熱可塑性ポリウレタンエラストマーとして、ジイソシアネートが脂肪族であるものを用いた請求項1乃至5のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

【請求項7】 ゴルフボール成形用金型内にソリッドコアを配し、該ソリッドコアの表面にカバー材を射出成形することによりゴルフボールを製造する方法において、上記カバー材の樹脂主成分として、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物を使用し、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーに対し射出成形が可能な程度の熱可塑性を残す程度にイソシアネート化合物を添加し、加熱溶融反応させて得られたエラストマーを射出成形させるソリッドゴルフボールの製造方法。

【請求項8】 ゴルフボール成形用金型内にソリッドコアを配し、該ソリッドコアの表面にカバー材を射出成形することによりゴルフボールを製造する方法において、上記カバー材の樹脂主成分として、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物を使用し、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物とをドライブレンドして射出成形すると共に、これら両者を混練反応させることを特徴とするソリッドゴルフボールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、製造時の成形性に優れ、かつ打感、コントロール性、初速（反発性・飛距離）、アイアン打撃時の耐擦過傷性に優れたソリッドゴルフボールに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、ゴルフボールカバー材料としてソフトな打感でアイ

アンショットの際に自在にスピinnをかけることができ、しかもコントロール性に優れるバラタゴムがプロ及び上級者に好まれて使用されている。

【0003】しかしながら、このバラタゴムを使ったゴルフボールは、成形性に劣り、材料コスト、生産コストがかかる。また、反発性も低く、ソリッドコアを使用したゴルフボールには不向きとされている。この他にも、クラブフェースとカバーとの摩擦力によって、アイアンショットの際にアイアンクラブの溝によりカバー表面が削り取られ、ボール表面がさざくれ立つ現象が生じやすいという問題を抱えている。

【0004】このため、比較的柔軟なアイオノマー樹脂であるエチレン・（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル三元共重合体に、ある物性範囲のエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体のアイオノマー樹脂を一定範囲ブレンドしてなる、軟・硬アイオノマーブレンドカバーを有するゴルフボール（米国特許第4884814号公報、特開平1-308577号公報）や、2種以上の低曲げモジュラスのエチレン・不飽和カルボン酸・不飽和カルボン酸エステル三元共重合体の金属塩をカバー材として使用したゴルフボール（特開平5-277208号公報）などのアイオノマー樹脂カバーが提案されており、これらの提案はバラタゴムに匹敵する打感、コントロール性を保つつゝ、生産性、コスト面を大幅に改善する技術として非常に有効なものである。

【0005】しかしながら、これらの提案にかかるアイオノマー樹脂カバーは、アイアンフェースの溝によりカバー表面が削り取られ、ボール表面がさざくれ立つ現象が生じやすいという問題を依然として抱えている上、反発性が低く、ソリッドコアを使用したボールでは反発性が大幅に低下するものである。

【0006】一方、バラタゴム又はアイオノマー樹脂の代替物として、比較的低価格で良好なフィーリングと、良好な耐擦過傷性を有する熱硬化性ポリウレタンエラストマーを使用する試みも多い（米国特許第4123061号公報、同第3989568号公報、同第5334673号公報など）。

【0007】しかしながら、これらの熱硬化性ポリウレタンエラストマーは、アイオノマー樹脂のソフト化ブレンドの欠点である耐擦過傷性に優れているものの、原料注入後に硬化反応させる等の複雑な操作が必要で、量産化にはかなりの苦心が必要である。

【0008】また、カバー材料として様々な熱可塑性ポリウレタンエラストマーも検討されている（米国特許第3395109号公報、同4248432号公報、同4442282号公報など）が、打感、コントロール性、反発性、アイアン打撃時の耐擦過傷性、そして成形性のすべてを満足させるものはない。

【0009】この点で、本発明者らは、非常に反発性の高い熱可塑性ポリウレタンエラストマーについて検討し

た（特開平9-271538号公報）が、アイアン打撃時の耐擦過傷性を更に改良する必要のあることがわかった。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、製造時の成形性、及び打感、コントロール性、初速（反発性・飛距離）、アイアン打撃時の耐擦過傷性のすべてに優れたソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記の点に鑑み種々検討した結果、ソリッドゴルフボールのカバーを形成する樹脂主成分として、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物との反応生成物を使用することにより、製造時の成形性に優れ、かつ打感、コントロール性、初速（反発性・飛距離）、アイアン打撃時の耐擦過傷性に優れたソリッドゴルフボールが得られることを知見した。

【0012】即ち、本発明者らは、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーを上記イソシアネート化合物で架橋反応させることにより得られたカバーをコアに被覆することにより、アイアン打撃時の耐擦過傷性を著しく改良することができ、しかも打感、コントロール性、初速（反発性・飛距離）に優れたゴルフボールを与えることができ、この場合、上記架橋反応は、熱可塑性ポリウレタンエラストマーに対し熱可塑性の性質を残す程度に上記イソシアネート化合物を添加し、加熱溶融反応させてバッチ化し、これを射出成形に供すること、あるいは熱可塑性エラストマーにイソシアネート化合物をドライブレンジし、これを射出成形すると同時に、両者を混練反応させることができることを有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0013】なお従来、ポリウレタン系樹脂成形物の表面層にポリイソシアネート化合物を浸透させる樹脂成形物の製造方法が知られており（特公平6-47630号公報）、またイソシアネート化合物をイソシアネート基と反応しない化合物でバッチ化したものと、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとを成形機に供して成形品を得る（特公昭58-2063号公報）といった新たな熱硬化性並みの性能を有したポリウレタンエラストマーの検討もなされている。

【0014】しかしながら、これらの技術をゴルフボールのカバーに適用した場合、前者の方法はその処理に時間と高度の技術を必要とし、実用的ではない。また、後者の方法のバッチ化されたイソシアネート化合物も、化学的反応により不活性化しているわけではないため、その表面は常温、空気中では不安定であり、バッチ化されたイソシアネート化合物を製造した後、使用前には空気中の水分に反応しないように貯蔵しなければならず、しかも熱可塑性ポリウレタンエラストマーとの反応も急激で制御が難しく、量産で安定した成形品を得るのは困難

である上、イソシアネート基と反応しない化合物でバッチ化しているので、ゴルフボールカバー材としては物性（反発性、アイアン打撃時の耐擦過傷性）を低下させてしまうものである。

【0015】従って、本発明は、下記ゴルフボール及びその製造方法を提供する。

請求項1：ソリッドコアと、該ソリッドコアにカバーを被覆してなるソリッドゴルフボールにおいて、上記カバーを形成する樹脂成分が、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物との反応生成物を主成分としてなることを特徴とするソリッドゴルフボール。

請求項2：イソシアネート化合物が、芳香族イソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

請求項3：イソシアネート化合物が、ブロックイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

請求項4：ブロックイソシアネート化合物が、トルエンジイソシアネートのイソシアネート基をブロックした化合物である請求項3記載のソリッドゴルフボール。

請求項5：イソシアネート化合物が、ウレチジョン体であることを特徴とする請求項1記載のソリッドゴルフボール。

請求項6：熱可塑性ポリウレタンエラストマーとして、ジイソシアネートが脂肪族であるものを用いた請求項1乃至5のいずれか1項記載のソリッドゴルフボール。

請求項7：ゴルフボール成形用金型内にソリッドコアを配し、該ソリッドコアの表面にカバー材を射出成形することによりゴルフボールを製造する方法において、上記カバー材の樹脂主成分として、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物を使用し、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーに対し射出成形が可能な程度の熱可塑性を残す程度にイソシアネート化合物を添加し、加熱溶融反応させて得られたエラストマーを射出成形させるソリッドゴルフボールの製造方法。

請求項8：ゴルフボール成形用金型内にソリッドコアを配し、該ソリッドコアの表面にカバー材を射出成形することによりゴルフボールを製造する方法において、上記カバー材の樹脂主成分として、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物を使用し、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物とをドライブレンジして射出成形すると共に、これら両者を混練反応させることを特徴とするソリッドゴルフボールの製造方法。

【0016】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のカバーは、上述したように（1）熱可塑性ポリウレタンエラストマーと（2）イソシアネート化合物との反応生成物を樹脂主成分とするものである。

【0017】熱可塑性ポリウレタンエラストマーの構造は、高分子ポリオール（ポリメリックグリコール）から

なるソフトセグメントと、ハードセグメントを構成する鎖延長剤及びジイソシアネートからなるものである。

【0018】ここで、原料となる高分子ポリオールとしては、従来よりポリウレタンエラストマーに関する技術において使用されているものはいずれも使用でき、特に制限されるものではないが、ポリエステル系とポリエーテル系があり、ポリエステル系としては、例えばポリブチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート、ポリカプロラクトンやこれらのブレンドなどが挙げられ、ポリエーテル系では、例えばポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられる。これらのポリオールの平均分子量は約1000～5000であることが好ましい。

【0019】次に、鎖延長剤は、従来のポリウレタンエラストマーに関する技術において使用されているものを好適に使用でき、例えば、1, 4-ブチレングリコール、1, 2-エチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、水素添加MDA、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ハイドロキノンジエチロールエーテルなどが挙げられる。これらの平均分子量は約200～15000であることが好ましい。

【0020】また、ジイソシアネートとしては、従来のポリウレタンエラストマーに関する技術において使用されているジイソシアネートはいずれも使用でき、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート及びこれらの混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、オクタメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートなどが挙げられるが、耐黄変性の点からは特にヘキサメチレンジイソシアネートの使用が好ましい。

【0021】上述した材料からなる熱可塑性ポリウレタンエラストマーとしては、市販品を好適に用いることができ、例えば大日本インキ化学工業(株)製バンデックスT-1195, T-R3080, T-7295, T-7298などを挙げることができる。

【0022】更に、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマーに加えて、他の熱可塑性エラストマー等のポリマーを配合することができ、例えばポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、アイオノマー樹脂、スチレンブロックエラストマー、水添ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル(EVA)共重合体などを配合し得、またポリカーボネート、ポリアクリレート等の硬質樹脂を添加混合することもできる。これら他のポリマーの配

合量は、必須成分の熱可塑性ポリウレタンエラストマー100部(重量部、以下同じ)に対し0～100部、好みしくは10～75部、更に好みしくは10～50部がよく、硬度調整、反発性改良、流動性改良、ソリッドコア表面との接着性の改良などに応じて適宜調節される。

【0023】次に、本発明の(2)成分は、イソシアネート化合物として、従来のポリウレタンに関する技術において使用されているイソシアネート化合物はいずれも使用できるものであり、これらに限定されることはないが、例えば芳香族イソシアネート化合物としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート及びこの両者の混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニルジイソシアネート等が挙げられる。

【0024】更に、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、オクタメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。本発明においては、特に芳香族イソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0025】更に、イソシアネート化合物としては、末端に2個以上のイソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基と活性水素を有する化合物とを反応させたブロックイソシアネート化合物や、イソシアネートの二量化によるウレチジオン体等が挙げられる。

【0026】ここで、前者のブロックイソシアネート化合物において、末端に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、従来のポリウレタンに関する技術において使用されているイソシアネート化合物はいずれも使用することができ、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート及びこれらの混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、2, 4, 4'-ビフェニルトリイソシアネート、2, 4, 4'-ジフェニルメタントリイソシアネート等のトリイソシアネートなどが挙げられ、これらイソシアネート化合物は特に制限されるものではないが、本発明においては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート及びこの両者の混合物を使用することが好ましい。

【0027】また、活性水素を有する化合物としては、従来よりイソシアネート基のブロック剤として使用されているものであればいずれでもよく、例えば、アルコー

ル類、フェノール類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、オキシム類、活性メチレン化合物等が有効であり、本発明においては、特にフェノール、キシレノール等のフェノール類が有効である。

【0028】上述した2成分を反応してブロックイソシアネート化合物を得るには、公知の方法を採用し得、特に制限されるものではないが、例えば、2, 4-トルエンジイソシアネートのような反応性の異なるイソシアネート基を持つジイソシアネートの場合、予めハーフブロック体を作り、次いでポリイソシアネートプレポリマーとする方法が、反応性の高いイソシアネート基をブロックイソシアネートとして再生して架橋に用いることができるので好適に採用し得る。その製法の一例としては、例えば2, 4-トルエンジイソシアネート3モルに、2-エチルヘキサノール3モルを滴下し、50°Cに保ちながら2時間保温してハーフブロック体を得、これに5gのオクチル酸カリウムを加えてイソシアネート化を進め、セロソルブアセテート500gを加え、105°Cで2時間保温することによりイソシアネート基の約98%をブロック化することができる。

【0029】このようにして得られたブロックイソシアネート化合物は、室温下で遊離するイソシアネート基が存在しないカルバミン酸化合物として安定であり、昇温によってイソシアネートが解離し、活性化する。

【0030】以上のようなブロックイソシアネート化合物としては、市販品を好適に使用することができ、例えば、日本ポリウレタン工業(株)製ブロックポリイソシアネートのコロネットAPステープル、コロネット2503、コロネット2507等を用いることができる。

【0031】一方、イソシアネートの二量化によるウレチジョン体において、イソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物としては、芳香族イソシアネートが好ましく、例えば2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、及びこの両者の混合物、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。この場合、例えばTDIの二量化は、トリアルキルホスフィン、ジアルキルホスフィン等の触媒の存在下において加熱により得ることができ、得られた二量体は約120°C以上で遊離のTDIに解離し、活性水素を有する化合物との加熱においてアロハネット架橋する。

【0032】以上のようなウレチジョン体としては、市販品を好適に使用することができ、例えば住友バイエル社製TDI二量体のデスマジュールTTT等を用いることができる。

【0033】上記イソシアネート化合物の配合量は、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマー100部に対して0.1~10部、好ましくは0.2~5部、更に好ましくは0.3~3部とすることがよく、0.1部より少ないと十分な架橋反応が得られず、物性の向上が認められ

ず、10部より多いと経時、熱、紫外線による変色が大きくなる、熱可塑性を失ってしまう、反発の低下等の問題が生じる場合がある。

【0034】なお、本発明においては、上記イソシアネート化合物の解離反応速度や解離反応温度は触媒を用いて制御することができ、使用できる触媒は一般にウレタン反応に使用される触媒であればいずれでも良く、例えば1, 3-ジアセトキシテトラブチルスタノキサン等の錫系化合物やチタン酸2-エチルヘキシル等の錫以外の金属有機酸塩、塩化第二錫等の一般的な無機金属塩、N-メチルモルホリン等の3級アミンを用いることができる。その配合量は熱可塑性ポリウレタンエラストマー100部に対して0.01~3部、特に0.05~1部とすることが好ましい。

【0035】本発明のゴルフボールカバー材には、必要に応じて上述した必須成分に加えて種々の添加剤を配合することもでき、例えば、顔料、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤等を常用量添加することもできる。

【0036】本発明のゴルフボールは、上記カバー材をソリッドコアに被覆するものであるが、本発明のソリッドコアとしては、シス1, 4-ポリブタジエンを主材としたゴム組成物にて形成すると共に、比重0.95~1.13、特に0.97~1.10であるものが好ましい。比重が1.13より大きいと、ゴルフボール直徑を後述する値42.67~42.9mmにした時に、製品重量がゴルフ規則に従った重量を超えるおそれがあり、比重調整用添加剤のため打撃時のエネルギーによりコアの反発性が低下し、その結果、製品として十分な飛距離を得ることができなくなってしまう場合がある。また、比重が0.95より小さいと、上記直徑にした時の製品重量が、ゴルフ規則に従った重量よりもはるかに軽くなり、風の影響を受けやすいボールになってしまう場合がある。

【0037】本発明において、上記ソリッドコアとしては、ツーピースゴルフボールに用いられる1層コアでも、内層を外層で表面被覆して多層構造に形成したマルチブルソリッドコアでもよい。これらソリッドコアは公知の組成、製法で製造されたものを用いることができる。

【0038】本発明のゴルフボールは、公知の方法に従って形成することができ、カバー材が熱可塑性であるため、予め形成したコアを金型に配置した後、該金型内にカバー材を直接射出する方法、カバー材で半球殻状の2個のハーフカップを形成し、これらカップでソリッドコアを被包し、140~180°Cで2~10分間加圧加熱成形する方法等が採用され得るが、本発明においては射出成形法を好適に採用し得る。

【0039】この場合、本発明においては、特に、  
①熱可塑性ポリウレタンエラストマーに対し熱可塑性の

性質を残す程度に上記イソシアネート化合物を添加し、加熱混練反応させてバッチ化し、このバッチを射出成形する方法、又は、

②熱可塑性ポリウレタンエラストマーとイソシアネート化合物とをドライブレンドし、射出成形と同時に混練反応させる方法が好適に採用される。

【0040】ここで、①の方法でいう熱可塑性ポリウレタンエラストマーの熱可塑性の性質を残す程度の量とは、ASTM D1238 210°C/2160gで測定した際、0.1g/10min以上流動することである。加熱温度は、通常160~200°C、特に170~190°Cで、反応時間0.5~10分間、特に1~5分間にすることが推奨される。

【0041】また、②の方法において、ドライブレンドは公知の方法を採用することができ、例えば、回転型、固定型、高速剪断流動型混合機などを使用することができます。

【0042】本発明においては、熱可塑性ポリウレタンエラストマーが、上記①ではバッチ化時に、②では射出成形時にイソシアネート化合物のイソシアネート基（例えばイソシアネート化合物のブロック部分がはずれたり、二量体が解離したりして遊離したイソシアネート基や芳香族イソシアネート化合物のイソシアネート基）が架橋反応するものであるが、この反応形態、架橋形態としては、熱可塑性ポリウレタンエラストマーの残存OH基にイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を形成する、もしくはウレタン基にイソシアネート基の付加反応が生じ、アロハネート、ビュレット形態を形成すると考えられる。

【0043】このように形成されるゴルフボールカバーの硬度は、ショアD硬度で35~65、好ましくは35~60、より好ましくは38~58、更に好ましくは4

#### コア組成A

ポリブタジエンゴム（日本合成ゴム（株）製BR01）	100	重量部
アクリル酸亜鉛	21.5	重量部
酸化亜鉛	12	重量部
ジクミルパーオキサイド	1	重量部

#### コア組成B

ポリブタジエンゴム（日本合成ゴム（株）製BR01）	100	重量部
アクリル酸亜鉛	21.5	重量部
酸化亜鉛	26.3	重量部
ジクミルパーオキサイド	1	重量部

【0048】得られたコアA、Bについて比重、硬度、初速を測定した。結果を表1に示す。

#### コア硬度

ボールに100kg荷重をかけた時の変形量（mm）を測定した。数値が大きい程ボールが軟らかいことを示す。

#### 初速

USGA（R&A）の測定法に準拠して測定した。

0~56であることがよい。ショアD硬度が35より低いと、短いアイアンショットでのスピントがかかり過ぎてしまい、コントロールしにくくなり、また、65を超すとアイアンショットのスピントが不十分になってしまい、かつ打感が悪くなってしまう場合がある。更に、カバーの厚さは1~5mmの範囲にあることが好ましい。なお、カバーは、1層に限らず、多層構造に形成することができるが、この場合の厚さはカバー全体の厚さが上記範囲内であればよい。

【0044】本発明のゴルフボールは、ゴルフ規則に従った直径及び重量に形成され、通常直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成し得るが、この場合、特に直径は42.67~42.9mmであることが好ましく、また100kg荷重負荷時のボールの変形量が2.0~4.0mm、好ましくは2.2~4.0mm、更に好ましくは2.6~3.5mmであることが推奨される。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明のソリッドゴルフボールは、製造時の成形性がよく、かつ優れた打感とコントロール性、高反発性を有し、アイアンクラブ打撃による擦過傷が少ないものであり、また本発明の製造方法によれば、かかるゴルフボールの量産化を可能ならしめるものである。

#### 【0046】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0047】【実施例1~9、比較例1~3】下記組成のコア材A又はBを混練した後、155°C、20分間加硫成形することにより、直径38.5mmのツーピースソリッドゴルフボール用ソリッドコアA、Bを得た。

#### 【0049】

#### 【表1】

	コア組	
	A	B
比重	1.07	1.16
硬度 (mm)	3.41	3.41
初速 (m/s)	78.12	77.28

【0050】表2の配合成分をスクリュー式二軸押出機で、混練温度190°Cで混練りし、カバー組成物を得た。

#### 【0051】

【表2】

カバーNo.	1	2	3	4
T7298	100	100	100	100
ミリオネットMT	—	0.5	1.0	1.5
酸化チタン	3	3	3	3
ポリエチレンワックス	0.5	0.5	0.5	0.5

パンデックスT7298：脂肪族イソシアネートの無黄変タイプ熱可塑性ポリウレタンエラストマー、表面硬度(JIS-A)98, (ショアD)48

カバーNo.	1	5	6	7	8	9	10	11	12
T7298	100	100	100	100	100	100	100	—	—
サーリン8120	—	—	—	—	—	—	—	50	50
ハイミラン1706	—	—	—	—	—	—	—	—	25
ハイミランAM7316	—	—	—	—	—	—	—	50	25
コロネットAPステーブル	—	0.5	1.0	2.0	—	—	—	—	—
デスマジュールTT	—	—	—	—	0.3	1.5	1.5	—	—
酸化チタン	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ポリエチレンワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
混練り条件	A	A	A	A	A	C	B	B	B

パンデックスT7298：脂肪族イソシアネートの無黄変タイプ熱可塑性ポリウレタンエラストマー、表面硬度(JIS-A)98, (ショアD)48

サーリン8120：デュポン社製、エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル三元共重合体アイオノマー、イオン種Zn、表面硬度(ショアD)40

ハイミラン1706：三井・デュポンポリケミカル

(株)製、エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー、イオン種Zn、表面硬度(ショアD)45

ハイミランAM7316：三井・デュポンポリケミカル

表面硬度(ショアD)62

ミリオネットMT：日本ポリウレタン工業(株)製、M

D I、凝固点38°C以上、純度99.5%以上

【0052】また、表3の配合成分をスクリュー式二軸押出機で、ポリウレタンエラストマーとブロックイソシアネート化合物との混練系は下記混練り条件A、アイオノマー樹脂は条件B、ドライブレンド系は条件Cにて混練りし、カバー組成物を得た。

【0053】混練り条件A：架橋反応を混練中に完結させるためにブロックイソシアネート化合物のブロック剤が解離し易い温度で、かつ押出機滞留時間が長くなるように、混練温度190°C、吐出量5kg/hに設定して混練りを行った。

混練り条件B：アイオノマー樹脂の通常の混練り条件である混練温度190°C、吐出量10kg/hに設定して混練りを行った。

混練り条件C：樹脂と着色剤を条件Bにて混練り・ペレット化後、イソシアネート化合物をドライ添加、回転型混合機でよく混ぜた。

#### 【0054】

【表3】

(株)製、エチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル三元共重合体アイオノマー、イオン種Zn、表面硬度(ショアD)40

コロネットAPステーブル：日本ポリウレタン工業

(株)製、ブロックイソシアネート、有効NCO含量12重量%，イソシアネート種TDI系、解離条件180°C/30分

デスマジュールTT：住友バイエル(株)製、TDI二量体、有効NCOOG含量24~24.6重量%，イソシアネート種TDI

【0055】射出成形用金型内に上記ソリッドコアA、Bを配し、上記カバー組成物を射出し、厚さ2.1mmのカバーを有するソリッドゴルフボールを得た。

【0056】得られたゴルフボールについて諸特性を評

価した。なお、その評価方法は下記の通りである。結果を表4、5に示す。なお、ゴルフボール硬度及び初速はコア測定と同様に行った。

#### 【0057】飛びテスト

スウィングロボットマシンを用い、クラブは1番ウッド（ドライバー）を用いて、ヘッズスピード45m/s（HS45）で実打した時のキャリー、トータル飛距離を測定した。

#### 打球感

プロ、トップアマ各5人のゴルファーにより1番ウッド（ドライバー）を用いた実打テストで下記基準で評価した。

◎：大変良い

○：良い

#### コントロール性

プロ、トップアマ各5人のゴルファーによるアイアンを用いた実打テストで下記基準で評価した。

◎：大変良い

○：良い

#### アイアン打撃耐擦過傷

ボールを23°Cに保温し、ピッチングウェッジをスウィングロボットマシンに取り付け、ヘッズスピード37m/sにおいてボール1個について通常打撃で3カ所を打撃し、3カ所の打撃部分を以下の基準で評価した。

5点：ボール表面が全く変化しないか、又はクラブフェース跡が僅かに残る程度

4点：クラブフェースの跡がかなり残るが、カバー表面の毛羽立ちはない

3点：表面が毛羽立ち、さざくれが目立つ

2点：表面が毛羽立ち、亀裂がある

1点：ディンプルが削り取られている

#### 【0058】

#### 【表4】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	6	7	8	9	9
カバーNo.		2	3	4	5	6	7	8	9	10		
カバー 樹脂 特性		48	48	48	48	48	49	49	49	49		
比重		1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
コア種		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ボール 特性	直径 (mm)	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2	45.2
	硬度 (mm)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	2.9	2.9		
	初速 (m/s)	77.08	77.05	77.00	77.08	77.05	77.05	77.06	77.03	77.03		
飛び テスト (HS45)	キャリー (m)	215.0	215.2	215.0	215.0	215.2	215.0	215.2	215.0	215.0	215.0	215.0
	トータル (m)	226.0	226.0	226.0	226.0	225.0	225.5	226.0	226.5	226.5	226.5	226.5
打球感		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
コントロール性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
アイアン打撃耐擦過傷 (点)		5	5	5	5	5	5	5	5	5		

#### 【0059】

#### 【表5】

		比較例		
		1	2	3
カバーNo.		1	11	12
カバー 樹脂 特性	硬度 (ショアD)	48	42	48
	比重	1.18	0.97	0.97
コア種		A	B	B
ボール 特性	外径 (mm)	42.7	42.7	42.7
	重量 (g)	45.2	45.2	45.2
	硬度 (mm)	3.1	3.2	3.1
	初速 (m/s)	77.05	76.60	76.70
飛び テスト (HS45)	キャリー (m)	215.0	212.2	213.6
	トータル (m)	225.0	222.0	222.9
打球感		◎	◎	◎
コントロール性		◎	◎	◎
アイアン打撃耐擦過傷 (点)		3	2	2

【0060】表4及び表5の結果から明らかなように、実施例のゴルフボールはいずれも成形性に優れ、打感、コントロール性が優れている上、初速(反発性)も高く、良好な飛び性能結果をもたらした。また、アイアン打撃時の耐擦過傷性も非常に良好であることが認められた。

【0061】これに対し、比較例は本発明のカバー材にてカバーが形成されていないため、初速(反発性)及び打感、コントロール性、アイアン打撃時の耐擦過傷性のすべてを満足するものではなかった。

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C 08 L 101/00

識別記号

F I  
C 08 L 101/00

(72) 発明者 竹末 優也  
埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン  
スポーツ株式会社内

(72) 発明者 松村 信彦  
大阪府泉大津市条南町4-17-305  
(72) 発明者 石原 邦俊  
大阪府泉大津市尾井千原町3-6-503